

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064340  
(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

C08G 8/20  
C08G 59/08  
C08G 59/62  
C08G 61/10  
H01L 23/29  
H01L 23/31  
// H05K 1/03

(21)Application number : 11-242903  
(22)Date of filing : 30.08.1999

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD  
(72)Inventor : OSHIMI KATSUHIKO  
KIYOYANAGI MASAYUKI  
NAKAYAMA KOJI  
WATANABE EIKO

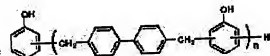
BEST AVAILABLE COPY

(54) 4,4'-BIPHENYLDIMETHYLENE-PHENOLIC RESIN EPOXY RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND ITS CURED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition that can give a cured product excellent in heat resistance and humidity resistance (water resistance) by using a 4,4'-biphenyldimethylene-phenolic resin having a specified structure, and an epoxy resin derived therefrom.

SOLUTION: The 4,4'-biphenyldimethylene-phenolic resin (a) is the one represented by the formula (wherein (n) is 1.5-2.0 on the average) and giving a <sup>13</sup>C-NMR spectrum satisfying the ratio A/B≥0.70 (wherein A is the area of the peak standing at 40.5-41.0 ppm, and B is the area of the peak standing at 35.5-36.1 ppm). Its production process desirably comprises reacting phenol with 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl in methanol. The epoxy resin is formed by glycidyl-etherifying the phenolic hydroxyl groups of resin (a). An epoxy resin composition is formed from the epoxy resin and resin (a). Resin (a) acts as a curing agent for the epoxy resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Searching PAJ

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

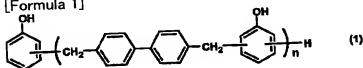
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is shown by the general formula (1) -- coming out -- it is -- the 13 C-NMR spectrum -- setting -- 40.5-- 4 characterized by ratio of area [ of the peak which exists in 41.0 ppm ] (A), and area (B) of peak which exists in 35.5--36.1 ppm being  $A/B \geq 0.70$ , and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin (a).

[Formula 1]



(Among a formula (1), n is the average and shows 1.5-2.0.)

[Claim 2] 4 and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin (a) are a phenol, and 4 and a 4'-screw (chloro methyl). - 1 and 1 according to claim 1 '4, 4' which - biphenyl is made to react in methanol and are obtained-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin.

[Claim 3] The epoxy resin which comes [ glycidyl ether ]-izing [ the phenolic hydroxyl group of according to claim 1 or 2 4 and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin ] (b).

[Claim 4] The epoxy resin constituent which comes to contain according to claim 3 epoxy resin (b) and according to claim 1 or 2 4, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin (a).

[Claim 5] The epoxy resin constituent which comes to contain an epoxy resin (b) and a curing agent (c) according to claim 3.

[Claim 6] The epoxy resin constituent which comes to contain according to claim 3 epoxy resin (b) and according to claim 1 or 2 4, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin (a).

[Claim 7] An epoxy resin constituent given in any 1 term of claims 4-6 containing an inorganic bulking agent.

[Claim 8] An epoxy resin constituent given in any 1 term of claims 4-7 containing a hardening accelerator.

[Claim 9] The hardened material which comes to harden the epoxy resin constituent of a publication in any 1 term of claims 4-8.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the epoxy resin constituent which contains useful biphenyl novolak resin, an epoxy resin, and this in the various objects for composite material including the electrical and electric equipment and the objects for electronic-parts insulating materials including the object for the high-reliability semi-conductor closures and a laminate (printed wired board), or CFRP (carbon fiber reinforced plastic), adhesives, a coating, etc., and its hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The epoxy resin is broadly used in fields, such as electrical and electric equipment and electronic parts, a structural material, adhesives, and a coating, by the electrical property which was excellent in workability and its hardened material, thermal resistance, the adhesive property, moisture resistance (water resisting property), etc.

[0003] However, in the electrical and electric equipment and the electronic field, high grade-ization is begun with the development especially in recent years, and much more improvement in many properties, such as hypoviscosity nature for thermal resistance, moisture resistance, adhesion, and filler quantity restoration, a low dielectric, fast curability, and fire retardancy, is called for. Moreover, as structure material, it is lightweight in an aerospace ingredient, a leisure-sports instrument application, etc., and the ingredient which was excellent in the mechanical characteristic is called for. Many proposals are made to these demands about phenol resin (curing agent for epoxy resins), the epoxy resin, and the epoxy resin constituent containing them. Specifically, the epoxidation object of biphenyl diyl dimethylene-phenol resin is indicated by JP,5-117350.A. Although that hardened material shows high thermal resistance, it becomes impossible for a resin body to hyperviscosity-ize it and to include many inorganic bulking agents, such as a filler, if the softening temperature of resin is got since this type of resin is a polyfunctional novolak mold. Moreover, although hypoviscosity-ization was enabled when the softening temperature of resin was lowered, thermal resistance fell a little and there were troubles, like a gel time becomes long.

[0004]

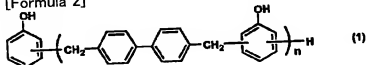
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention shows the thermal resistance and the moisture resistance (water resisting property) which were excellent in the hardened material, and aims at providing the various objects for composite material including the electrical and electric equipment, the insulating materials for electronic parts (high-reliability semi-conductor closure ingredient etc.) and laminates (printed wired board etc.), or CFRP, adhesives, a coating, etc. with useful 4 and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin, an epoxy resin, an epoxy resin constituent, and its hardened material.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons might solve the above-mentioned technical problem, when the 4 and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin which is beyond the numeric value that has the surface ratio of a specific peak in <sup>13</sup>C-NMR was wholeheartedly used as a result of research, they found out that the hardened material excellent

in the balance of thermal resistance, moisture resistance (water resisting property), hypoviscosity nature, and fast curability could be given, and completed this invention. [0006] that is, this invention is shown by (1) general formula (1) --- coming out --- it is --- the 13 C-NMR spectrum --- setting --- 40.5- 4 characterized by ratio of area [ of the peak which exists in 41.0 ppm ] (A), and area (B) of peak which exists in 35.5-36.1 ppm being A/B>=0.70, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin (a), and [0007]

[Formula 2]



[0008] (Among a formula (1), n is the average and shows 1.5-2.0.)

(2) 4 and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin (a) a phenol --- four --- ' - a screw (chloro methyl) - one --- one --- ' - a biphenyl --- a methanol --- inside --- making --- obtaining --- having --- the above --- (--- one ---) --- a publication --- four --- four --- ' - a biphenyl diyl --- dimethylene-phenol resin --- (3) The epoxy resin which comes [ glycidyl ether ]-izing [ the phenolic hydroxyl group of above (1) or given in (2) 4, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin ] (b), (4) The epoxy resin constituent which comes to contain epoxy resin [ of the above-mentioned (3) publication ] (b) and above (1), or given in (2) 4, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin (a), (5) The epoxy resin constituent which comes to contain the epoxy resin (b) and curing agent (c) of the above-mentioned (3) publication, (6) The epoxy resin constituent which comes to contain epoxy resin [ of the above-mentioned (3) publication ] (b) and above (1), or given in (2) 4, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin (a), (7) An epoxy resin constituent given in any 1 term of above-mentioned (4) - (6) containing an inorganic bulking agent, (8) It is related with the hardened material which comes to harden the epoxy resin constituent of a publication in any 1 term of the epoxy resin constituent given in any 1 term of - (7) and above-mentioned (4) (9) above-mentioned (4) - (8) containing a hardening accelerator.

[0009]

[Embodiment of the Invention] 4 of this invention and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin are obtained by making a phenol react like the synthesis method of the biphenyl diyl dimethylene-phenol resin currently indicated by JP.8-143648.A under existence of 4, the 4'-screw (methoxymethyl) -1, and a 1'-biphenyl and an acid catalyst.

[0010] Moreover, 4 of this invention and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin can also be obtained by making a phenol, 4 and the 4'-screw (chloro methyl) -1, and a 1'-biphenyl react.

[0011] Hereafter, it explains in full detail per [ which uses 4, the 4'-screw (chloro methyl) -1, and a 1'-biphenyl as a raw material ] synthesis method. 40-200 degrees C of reaction temperature are usually 50-150 degrees C preferably. Reaction time is usually 1 - 15 hours preferably for 0.5 to 20 hours. the amount of the phenol used --- 4 and 4' --- the - screw (chloro methyl) -1 and 1' --- one mol of - biphenyls --- receiving --- usually --- a three to 5 time mol --- they are three to 4 times preferably. Although a reaction can perform the reaction of a phenol, 4 and the 4'-screw (chloro methyl) -1, and a 1'-biphenyl with a non-solvent, it is desirable to use lower alcohol. As this lower alcohol, a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol are raised and a methanol is desirable. As for the amount used, it is desirable by the reasons of maintaining the fluidity of the system of reaction to use it ten to 50% of the weight to a phenol.

[0012] In order that the hydrochloric acid gas generated during a reaction may act as a catalyst of a reaction, it is not necessary to remove it compulsorily and it may add the hydrochloric acid about 0.1 to 0.5% of the weight to 4, the 4'-screw (chloro methyl) -1, and the 1'-biphenyl beforehand. In addition, especially the thing for which inert gas, such as nitrogen gas, is passed for prevention of side reaction, such as oxidation, is satisfactory. As for after reaction termination, it is desirable to distill off an extant phenol under ordinary pressure or reduced pressure. It is also possible to blow a steam and to distill off by steam distillation. In addition, as for the hydrochloric acid generated before distillation recovery, removing by approaches, such as a gas entrainment and neutralization, is desirable. The temperature of distillation recovery of a

phenol is 100–180 degrees C, and whenever [ reduced pressure ] is good to consider as several mm/Hg – 200 mm/Hg extent.

[0013] In 13 C-NMR spectrum of 4 of this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin, the peak which exists in 40.5–41.0 ppm means that the location which association of the methylene group on a ring carries out is the para position to a hydroxyl group. Moreover, as for the peak which exists in 35.5–36.0 ppm, the location which the methylene group on a ring combines means that it is only orthochromatic to a hydroxyl group. The ratio of the area (B) of the peak to which 4 of this invention and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin exists in the area (A) of the peak which exists in 40.5–41.0 ppm in the 13 C-NMR spectrum, and 35.5–36.1 ppm is  $A/B > 0.70$ .

[0014] When manufacturing 4 of this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin, the bis-methoxymethyl biphenyl which is the above-mentioned raw material is manufactured at the reaction of a bis-chloro methyl biphenyl, sodium methoxide, etc. Therefore, the process which a phenol and a bis-methoxymethyl biphenyl are made to react and manufactures 4 and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin Since it is mostly more uneconomical than a phenol, 4 and the 4'-screw (chloro methyl) -1, and the process that a 1'-biphenyl is made to react and manufactures 4 and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin one process It is desirable by making a phenol, 4 and the 4'-screw (chloro methyl) -1, and a 1'-biphenyl react to manufacture 4 and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin.

[0015] In this way, the epoxy resin of this invention given [ aforementioned ] in (3) terms is obtained by making epichlorohydrin react to 4 of obtained this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin. As epichlorohydrin, in which it is used for this reaction and deals, although there are epichlorohydrin, EPIBROMUHI drine compounds, EPIYODOHIDORIN, etc., cheap epichlorohydrin is [ that it is easy to receive industrially ] desirable. This reaction can be conventionally performed according to a well-known approach.

[0016] For example, it is made to react at 20–120 degrees C for 0.5 to 10 hours, adding the solid-state of alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, into the mixture of 4 of this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin, and epichlorohydrin, or adding into it. Under the present circumstances, the approach of making distill water and epichlorohydrin continuously under the bottom of the reduced pressure out of a reaction mixture or ordinary pressure, while an alkali-metal hydroxide may use that water solution as a solid-state and adding this alkali-metal hydroxide continuously in that case, and separating liquids further, removing water, and returning continuously [ epichlorohydrin ] during reaction mixing may be used.

[0017] In the above-mentioned approach, the 0.5–20 mols of the amount of the epichlorohydrin used are usually 0.7–10 mols preferably to 1Eq of hydroxyl groups of 4 of this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin. The 0.5–1.5 mols of the amount of the alkali-metal hydroxide used are usually 0.7–1.2 mols preferably to 1Eq of hydroxyl groups in 4 of this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin. Moreover, by adding nonprotic solvents, such as a dimethyl sulfone, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, an epoxy resin with the low amount of hydrolysis nature halogens defined below is obtained, and especially this epoxy resin fits an electronic ingredient closure application.

[0018] The amount of the aprotic polar solvent used is 10 – 100% preferably 5 to 200% in a weight ratio to epichlorohydrin. A reaction becomes easy to progress also by adding alcohols, such as a methanol and ethanol, besides the above-mentioned solvent. Moreover, toluene, a xylene, etc. can be used. The amount of hydrolysis nature halogens puts an epoxy resin into dioxane, and it can measure it by titrating with KOH / ethanol solution here, flowing back for dozens minutes.

[0019] Into the mixture of 4 of this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin, and superfluos epichlorohydrin, moreover, tetramethyl ammoniumchloride, Quarternary ammonium salt, such as a tetramethylammonium star's picture and trimethyl benzyl ammoniumchloride, is used as a catalyst. In the halohydrin ether of the naphthol resin of this invention which is made to react for 1 to 10 hours, and is obtained at 50–150 degrees C, a sodium hydroxide, The solid-state or water solutions of an alkali-metal hydroxide, such as a potassium hydroxide, are added,

it can be made to be able to react at 20-120 degrees C again for 1 to 10 hours, the ring closure of the halohydrin ether can be carried out, and the epoxy resin of this invention can also be obtained. The 0.001-0.2 mols of the amount of the quarternary ammonium salt used in this case are usually 0.05-0.1 mols preferably to 1Eq of hydroxyl groups of 4 of this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin.

[0020] Usually, after rinsing or after these resultants remove scale loss pressing down and superfluous epihalohydrin without rinsing, they dissolve in solvents, such as toluene and methyl isobutyl ketone, again, add the water solution of alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, and react again. In this case, the 0.01-0.2 mols of the amount of the alkali-metal hydroxide used are usually 0.05-0.1 mols preferably to 1Eq of hydroxyl groups of 4 of this invention, and 4'-biphenyl diyl dimethylene-phenol resin. Reaction temperature is 50-120 degrees C, and reaction time is usually 0.5 - 2 hours.

[0021]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64340

(P2001-64340A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 8/20		C 0 8 G 8/20	Z 4 J 0 3 2
59/08		59/08	4 J 0 3 6
59/62		59/62	4 M 1 0 9
61/10		61/10	
H 0 1 L 23/29		H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
審査請求		未請求	請求項の数 9
			O L (全 8 頁)
			最終頁に続く
(21) 出願番号	特願平11-242903	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成11年8月30日 (1999.8.30)	(72) 発明者	押見 克彦 埼玉県与野市上落合6-8-22
(72) 発明者	清柳 正幸 東京都北区志茂3-33-5	(72) 発明者	中山 幸治 埼玉県浦和市西堀8-17-8-205
(72) 発明者	渡辺 えい子 東京都北区志茂3-42-7-102		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4, 4'-ビフェニルジイルジメチレンフェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

## (57) 【要約】

【課題】 その硬化物が、耐熱性、耐水性に優れた 4, 4'-ビフェニルジイルジメチレンフェノール樹脂またはエポキシ樹脂を提供すること。

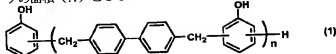
【解決手段】 <sup>13</sup>C-NMRにおいて40.5~41.0 ppmに存在するピークの面積/35.5~36.1 ppmに存在するピークの面積比が0.70以上である 4, 4'-ビフェニルジイルジメチレンフェノール樹脂、及び該樹脂をグリシジルエーテル化することにより得られるエポキシ樹脂。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で示されるであって、その

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、40.5~41.0 ppmに存在するピークの面積(A)と35.5~3



(式(1)中、nは平均値であり1.5~2.0を示す。)

【請求項2】4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂(a)が、フェノールと4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニルとをメタノール中で反応させて得られたものである請求項1記載の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂。

【請求項3】請求項1または2記載の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂のフェノール性水酸基をグリシジルエーテル化してなるエポキシ樹脂(b)。

【請求項4】請求項3記載のエポキシ樹脂(b)及び請求項1または2記載の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂(a)を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】請求項3記載のエポキシ樹脂(b)及び硬化剤(c)を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】請求項3記載のエポキシ樹脂(b)及び請求項1または2記載の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂(a)を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】無機充填剤を含有する請求項4~6のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】硬化促進剤を含有する請求項4~7のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】請求項4~8のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高信頼性半導体封止用を始めとする電気・電子部品絶縁材料用、及び積層板(プリント配線板)やCFRP(炭素繊維強化プラスチック)を始めとする各種複合材料用、接着剤、塗料等に有用なビフェニルジメチレンフェノール樹脂、エポキシ樹脂、これを含むエポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は作業性及びその硬化物の優れた電気特性、耐熱性、接着性、耐湿性(耐水性)等により電気・電子部品、構造用材料、接着剤、塗料等の分野で幅広く用いられている。

6.1ppmに存在するピークの面積(B)の比がA/B $\geq$ 0.70であることを特徴とする4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂(a)。

## 【化1】

(1)

【0003】しかし、近年特に電気・電子分野においてはその発展に伴い、高純度化を始め耐熱性、耐湿性、密着性、フィラー高充填のための低粘度性、低誘電性、速硬化性、難燃性等の諸特性の一面の向上が求められている。また、構造材としては航空宇宙材料、レジャー・スポーツ器具用途等において軽量で機械特性の優れた材料が求められている。これらの要求に対しフェノール樹脂(エポキシ樹脂用の硬化剤)、エポキシ樹脂、及びそれらを含むエポキシ樹脂組成物について多くの提案がなされている。具体的には、例えば特開平5-117350には、ビフェニルジメチレンフェノール樹脂のエポキシ化物が記載されている。この型の樹脂は、多官能ノボラック型であるため、樹脂の軟化点を上げれば、その硬化物は高耐熱性を示すが、樹脂本体が高粘度化し、フィラー等の無機充填剤を多く含ませることができなくなる。また、樹脂の軟化点を下げると、低粘度化を可能にするが、耐熱性がやや低下し、ゲルタイムが長くなる等の問題点があった。

## 【0004】

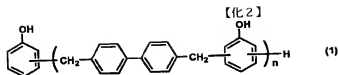
【発明が解決しようとする課題】本発明は、その硬化物において優れた耐熱性、耐湿性(耐水性)を示し、電気・電子部品用絶縁材料(高信頼性半導体封止材料など)及び積層板(プリント配線板など)やCFRPを始めとする各種複合材料用、接着剤、塗料等に有用な4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究の結果、 $^{13}\text{C}$ -NMRにおいて特定のピークの面積比がある数値以上である4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂を使用すると耐熱性、耐湿性(耐水性)、低粘度性、速硬化性のバランスに優れた硬化物を与えることができることを見いだし本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、(1)一般式(1)で示されるであって、その $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、40.5~41.0 ppmに存在するピークの面積(A)と35.5~36.1 ppmに存在するピークの面積(B)の比がA/B $\geq$ 0.70であることを特徴とする4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂(a)、

【0007】



【0008】(式(1)中、nは平均値であり1.5～2.0を示す。)

(2) 4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂(a)が、フェノールと4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニルとをメタノール中で

反応させて得られたものである上記(1)記載の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂、

(3) 上記(1)または(2)記載の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂のフェノール性水酸基をグリシジルエーテル化してなるエポキシ樹脂

(b)、(4) 上記(3)記載のエポキシ樹脂(b)及び上記(1)または(2)記載の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂(a)を含有してなるエポキシ樹脂組成物、(5) 上記(3)記載のエポキシ樹脂(b)及び硬化剤(c)を含有してなるエポキシ樹脂組成物、(6) 上記(3)記載のエポキシ樹脂(b)及び上記(1)または(2)記載の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂(a)を含有してなるエポキシ樹脂組成物、(7) 無機充填剤を含有する上記(4)～(6)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、(8) 硬化促進剤を含有する上記

(4)～(7)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、(9) 上記(4)～(8)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂は例えば特開8-143648に開示されているビスフェニルジメチレンフェノール樹脂の合成法と同様にフェノールを4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニルと触媒の存在下反応させることによって得られる。

【0010】また、フェノールと4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニルを反応させることにより、本発明の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂を得ることができる。

【0011】以下、4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニルを原料とする合成法につき詳述する。反応温度は通常40～200℃、好ましくは50～150℃である。反応時間は通常0.5～20時間、好ましくは1～15時間である。フェノールの使用量は4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニル1モルに対して通常3～5倍モル、好ましくは3～4倍である。反応は、フェノールと4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニルの反応を無溶媒で行うことができるが、低級アルコールを用いることが好ま

しい。この低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールがあげられ、メタノールが好ましい。その使用量はフェノールに対して10～50重量%使用するものが、反応系の流動性を保つことなどの理由により好ましい。

【0012】反応中生成する塩酸ガスは反応の触媒として作用するため、強制的に除去しなくてもよく、予め塩酸を4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニルに対し0.1～0.5重量%程度添加してあってもよい。尚、酸化等の副反応の防止のために窒素ガス等の不活性ガスを流すことは特に問題ない。反応終了後は残存しているフェノールを、常圧下または減圧下で留去するのが好ましい。水蒸気を吹き込んで、水蒸気蒸留で留去することも可能である。尚、蒸留回収の前に、生成した塩酸は、ガス吹き込み、中和等の方法により除去しておくことが好ましい。フェノールの蒸留回収の温度は100～180℃であり、減圧度は数mm/Hg～2.0mm/Hg程度とするのがよい。

【0013】本発明の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおいて、40.5～41.0ppmに存在するピークとは芳香環上のメチレン基の結合がする位置が、水酸基に対してパラ位であることを意味する。また、35.5～36.0ppmに存在するピークとは芳香環上のメチレン基の結合する位置が、水酸基に対してオルソ位であることを意味する。本発明の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂は、その<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにおいて、40.5～41.0ppmに存在するピークの面積(A)と35.5～36.1ppmに存在するピークの面積(B)の比がA/B≥0.70である。

【0014】本発明の4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂を製造する場合、前述の原料であるビスメトキシメチルビフェニルは、ビスクロロメチルビフェニルとナトリウムメトキド等との反応で製造されるものである。従って、フェノールとビスメトキシメチルビフェニルを反応させて4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂を製造する工程は、フェノールと4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニルを反応させ4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂を製造する工程より1工程多く不経済であるのでフェノールと4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニルを反応させることにより4,4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂を製造することが好ましい。

【0015】こうして得られた本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂にエビハロヒドリンを反応させることによって前記(3)項記載の本発明のエポキシ樹脂が得られる。この反応に使用されるエビハロヒドリンとしては、エビクロヒドリン、エビプロムヒドリン、エビヨードヒドリン等があるが、工業的に入手し易く安価なエビクロヒドリンが好ましい。この反応は従来公知の方法に準じて行うことが出来る。

【0016】例えば、本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂とエビクロヒドリンの混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の固体を添加し、または添加しながら20~120℃で0.5~10時間反応させる。この際アルカリ金属水酸化物は固体として又はその水溶液を使用してもよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物を連続的に添加すると共に反応混合物中から減圧下、または常圧下、連続的に水及びエビクロヒドリンを留出せしめ更に分液し水は除去しエビクロヒドリンは反応混合物中に連続的に戻す方法でもよい。

【0017】上記の方法において、エビクロヒドリンの使用量は本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂の水酸基1当量に対して通常0.5~2モル、好ましくは0.7~1.0モルである。アルカリ金属水酸化物の使用量は本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂中の水酸基1当量に対し通常0.5~1.5モル、好ましくは0.7~1.2モルである。またジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の非プロトン溶媒を添加することにより下記に定義する加水分解性ハロゲン量の低いエポキシ樹脂が得られ、このエポキシ樹脂は特に電子材料封止用途に適する。

【0018】非プロトン性極性溶媒の使用量はエビクロヒドリンに対し、重量比で5~200%、好ましくは10~100%である。上記の溶媒以外にもメタノール、エタノール等のアルコール類を添加することによっても反応が進み易くなる。また、トルエン、キシレン等も使用することができる。ここで加水分解性ハロゲン量は、例えばエポキシ樹脂をジオキサンに入れ、数十分還流しながらKOH/エタノール溶液で滴定することにより測定することができる。

【0019】また本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂と過剰のエビハロヒドリンの混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩を触媒として使用し、50~150℃で1~10時間反応させ、得られる本発明のナフトール樹脂のハロヒドリンエーテルに水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのア

ルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、再び20~120℃で1~10時間反応させてハロヒドリンエーテルを閉環させて本発明のエポキシ樹脂を得ることもできる。この場合の第四級アンモニウム塩の使用量は本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂の水酸基1当量に対して通常0.01~0.2モル、好ましくは0.05~0.1モルである。

【0020】通常これらの反応生成物は水洗後、または水洗無しに加熱減圧下、過剰のエビハロヒドリンを除去した後、再びトルエン、メチルイソブチルケトン等の溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて再び反応を行う。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量は本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂の水酸基1当量に対して通常0.01~0.2モル、好ましくは0.05~0.1モルである。反応温度は通常50~120℃、反応時間は通常0.5~2時間である。

【0021】反応終了後、副生した塩をろ過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下、トルエン、メチルイソブチルケトン等の溶媒を留置することにより加水分解性ハロゲン量の少ない本発明のエポキシ樹脂を得ることができる。

【0022】以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について説明する。前記(4)または(6)項記載のエポキシ樹脂組成物において本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、この場合本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂を単独でまたは他の硬化剤と併用することができる。併用する場合、本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂の全硬化剤中に占める割合は30%重量以上が好ましく、特に40%重量以上が好ましい。

【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物において、本発明の4, 4'-ビフェニルジメチレンフェノール樹脂と併用する他の硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが挙げられる。用いうる硬化剤の具体例としては、ジアミンジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアジメチルニスルホン、イソホロンジアミン、ジアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾル

シン、ナフタレンジオール、トリスー（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、ジシクロペンタジエン等との重縮合物及びこれらの変性物、イミダゾール、Bフォ-アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0024】前記（5）または（6）項記載のエポキシ樹脂組成物において本発明のエポキシ樹脂は単独または他のエポキシ樹脂と併用して使用することができる。併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

【0025】本発明のエポキシ樹脂と併用する他のエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールD、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノ、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリスー（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、ジシクロペンタジエン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0026】前記（4）項記載のエポキシ樹脂組成物において、硬化剤として本発明の4, 4'-ビフェニルジリジメチレンフェノール樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂としては前記の他のエポキシ樹脂や本発明のエポキシ樹脂を用いることができる。

【0027】また前記（5）項記載のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂として本発明のエポキシ樹脂を用いる場合、硬化剤としては前記の他の硬化剤や本発明の4, 4'-ビフェニルジリジメチレンフェノール樹脂を用いることができる。

【0028】本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し

て0.5~2.0当量が好ましく、0.6~1.5当量が特に好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.5当量に満たない場合、あるいは2.0当量を超える場合、いずれも硬化が不完全になり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

【0029】また上記硬化物を用いる際に硬化促進剤と併用しても差し支えない。用いうる硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機ホスフィン類、オクチル酸スズなどの金属化合物、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボリン塩などが挙げられる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~15重量部が必要に応じ用いられる。

【0030】更に、本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて無機質充填剤を含有させることができる。含有させる充填剤の具体例としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォスファイト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら充填剤は、エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性、耐湿性、力学的性質などの面から、エポキシ樹脂組成物中で50~90重量%を占める割合で使用するのが好ましい。

【0031】また、用途に応じて本発明のエポキシ樹脂組成物には、γ-グリシドキシプロピルトリメチシラン等のシランカップリング材、ワックス類及びステアリン酸などの脂肪酸及びそれらの金属塩等の離型剤、三酸化アンチモン等の難燃剤、顔料等の種々の配合剤も添加することができる。

【0032】本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えば、エポキシ樹脂と硬化剤、並びに必要なより硬化促進剤及び無機充填剤等の添加剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合して本発明のエポ

キシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後、注型あるいはトランスファー成形機などを用いて成型し、更に80〜200℃で2〜10時間に加熱することにより本発明の硬化物を得ることができる。

【0033】また、本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メソインブチルケトン等の溶剤（希釈溶剤）に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に浸透させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して硬化物を得ることができる。

【0034】この際、希釈溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該希釈溶剤の合計重量に対し通常10〜70重量%、好ましくは15〜65重量%を占める割合で用いる。

#### 【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例に更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例中のエポキシ当量、水酸基当量の単位はg/eqである。また、軟化点、溶融粘度は以下の条件で測定した。

- ・軟化点：JIS K-7234に準じた方法で測定
- ・溶融粘度：150℃におけるコンプレート法における溶融粘度
- 測定機械：コンプレート（IC1）高温粘度計（RESEARCH EQUIPMENT (LONDON) LTD. 製）

#### 【0036】実施例1

メタノール26.8重量部にフェノール66.9重量部を溶解し、50℃で攪拌しながら4,4'-ビス（クロロメチル）-1,1'-ビスフェニル50.2重量部を加えた。ここに35%塩酸0.4重量部を加え、徐々に昇温した。70〜75℃で1時間、80〜85℃で1時間更に還流条件下で2時間の反応を行った。ここで、窒素ガスを吹き込み塩酸ガスを除去した後、5〜10mm/Hgの減圧下、140〜150℃で残存するフェノールを回収した。この結果、65.2重量部の本発明の4,4'-ビスフェニルジメチレンフェノール樹脂（P1）を得た。得られた4,4'-ビスフェニルジメチレンフェノール樹脂（P1）の式（1）におけるnは1.76、<sup>13</sup>C-NMRにおけるピーク面積比A/Bは0.79、軟化点は122.3℃、溶融粘度は1.3ポイズ、水酸基当量は208であった。また、得られた4,4'-ビスフェニルジメチレンフェノール樹脂（P1）の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル（CDCl<sub>3</sub>, 300MHz）を図1に示す。

#### 【0037】実施例2

実施例1で得られた4,4'-ビスフェニルジメチレンフェノール樹脂樹脂（P1）4.2重量部にエピクロロヒドリン9.3重量部、ジメチルホルホキシド1.9重量部を加えて溶解後、45℃に加熱し、フレイク状水酸

化ナトリウム（純度99%）9重量部を90分かけて添加し、その後、さらに45℃で2時間、70℃で1時間反応させた。ついで反応混合物の水洗浄液のpHが中性になるまで水洗を繰り返した後、油層から加熱減圧下、過剰のエピクロロヒドリンを留去し、残留物に10.6重量部のメチルイソブチルケトン（MIBK）を添加し溶解した。さらにこのMIBK溶液を70℃に加熱し30重量%の水酸化ナトリウム水溶液3重量部を添加し、1時間反応させた後、反応混合物の水洗浄液のpHが中性になるまで水洗を繰り返した。ついで油層から加熱減圧下、MIBKを留去することにより本発明のエポキシ樹脂（E1）14.7重量部を得た。得られたエポキシ樹脂（E1）のエポキシ当量は27.7、軟化点は59℃、溶融粘度は1.0ポイズであった。このようにして得られた本発明のエポキシ樹脂（E1）は、4,4'-ビスフェニルジメチレンフェノール樹脂樹脂（P1）のフェノール性水酸基がグリシジルエーテル化されたものである。また、得られたエポキシ樹脂（E1）の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル（CDCl<sub>3</sub>, 300MHz）を図2に示す。

#### 【0038】実施例3

エポキシ樹脂として、実施例2で得られたエポキシ樹脂（E1）を使用し、エポキシ樹脂1エポキシ当量に対して硬化剤（フェノールノボラック樹脂（日本化薬（株）製、PN-80、溶融粘度1.5ポイズ、軟化点86℃、水酸基当量106）を1水酸基当量配合し、更に硬化促進剤（トリフェニルホスフィン）をエポキシ樹脂100重量部あたり1重量部配合し、トランスファー成型により樹脂成形体を調整し、160℃で2時間、更に180℃で8時間で硬化させた。

#### 【0039】実施例4

エポキシ樹脂として、EOCN-1020-55（日本化薬（株）製、オクテノールノボラック型エポキシ樹脂、150℃におけるIC1粘度0.8ps、軟化点54℃、エポキシ当量198）を使用し、このエポキシ樹脂1エポキシ当量に対して硬化剤として実施例1で得られた4,4'-ビスフェニルジメチレンフェノール樹脂樹脂（P1）を1水酸基当量配合し、更に硬化促進剤（トリフェニルホスフィン）をエポキシ樹脂100重量部あたり1重量部配合し、トランスファー成型により樹脂成形体を調整し、160℃で2時間、更に180℃で8時間硬化させた。

#### 【0040】実施例5

エポキシ樹脂として、実施例2で得られたエポキシ樹脂（E1）を使用し、エポキシ樹脂1エポキシ当量に対して硬化剤として実施例1で得られた4,4'-ビスフェニルジメチレンフェノール樹脂樹脂（P1）を1水酸基当量配合し、更に硬化促進剤（トリフェニルホスフィン）をエポキシ樹脂100重量部あたり1重量部配合し、トランスファー成型により樹脂成形体を調整し、160℃で2時間、更に180℃で8時間で硬化させた。

【0041】このようにして得られた硬化物の物性を測定した結果を表1に示す。尚、物性値の測定は以下の方法で行った。

・ゲルタイム：175℃において樹脂組成物がゲル化する迄の時間（秒）

・ガラス転移温度（TMA）：真空理工（株）製 TMA-7000昇温速度 2℃/min.

・吸水率：直径5cm×厚み4mmの円盤状の試験片を

表1

	実施例3
エポキシ樹脂	E1
硬化剤	PN-80
ゲルタイム（秒）	58
ガラス転移温度（℃）	139
吸水率（%）	0.9
5%減量温度（℃）	372

【0043】表1より本発明の硬化物はガラス転移温度が高く耐熱性に優れ、吸水率が低いため耐湿性に優れ、5%減量温度が高く耐酸化安定性に優れることが明らかである。

【0044】

【発明の効果】本発明の4, 4'-ビフェニルジイルジメチレンフェノール樹脂及び/またはエポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物はその硬化物において優れた耐熱性、耐湿性（耐水性）、耐酸化安定性を有するため、電気・電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板など）やCFRP

100℃の水中で24時間煮沸した後の重量増加率（%）

・5%減量温度：硬化物を粉砕し、100～200メッシュの粉末を集めて、熱重量分析装置を用いて測定した。昇温条件は室温より10℃/min.の昇温速度である。

【0042】

	実施例4	実施例5
EPOCN-1020-55	E1	E1
P1	P1	P1
55	55	70
137	137	133
0.8	0.8	0.7
369	369	381

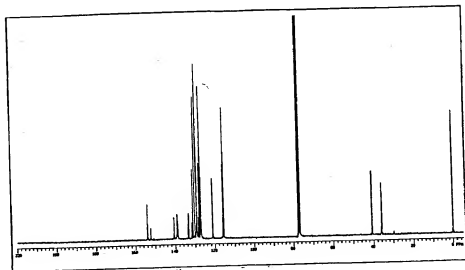
を始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等を使用する場合に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

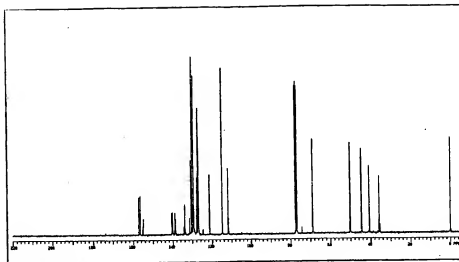
【図1】実施例1で得られた本発明の4, 4'-ビフェニルジイルジメチレンフェノール樹脂の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル縦軸は強度を横軸はppmをそれぞれ表す。

【図2】実施例2で得られた本発明のエポキシ樹脂の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル縦軸は強度を横軸はppmをそれぞれ表す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H O I L 23/31

// H O 5 K 1/03

識別記号

6 1 0

F I

H O I L 23/30

テーマコード (参考)

R

Fターム (参考) 4J032 CA16 CB01 CB04 CB11 CF03  
 CG06 CG07  
 4J036 AA05 AC01 AC02 AC05 AD07  
 AD08 AD09 AD21 AE07 AF15  
 AF36 DA02 DA05 DB06 DB11  
 DB21 DB22 DC06 DC09 DC10  
 DC31 DC41 DC46 DD04 DD07  
 FA01 FA05 FB06 FB08 FB13  
 GA28 JA01 JA06 JA07 JA08  
 4M109 AA01 BA01 CA05 CA11 CA21  
 EA02 EA04 EA06 EB02 EB03  
 EB04 EB06 EB07 EB09 EB12  
 EB13 EC01 EC05 EC09 GA10

BEST AVAILABLE COPY